

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-183981

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)8月12日

B 23 K 26/00

B-7362-4E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑪ 発明の名称 セラミック材料、釉薬、ガラスセラミック及びガラスのレーザーマーキング方法

⑪ 特 願 昭62-17418

⑫ 出 願 昭62(1987)1月29日

優先権主張 ⑬ 1986年1月31日 ⑭ スイス(CH) ⑮ 363/86-6

⑯ 発 明 者 ハイニリツヒ・グツガ スイス国、3286 ムンテリアー、イム・マルクー 8

⑯ 発 明 者 フリーツ・ヘレン スイス国、3186 デュデインゲン、ヴァイルケンヴェーク 8

⑰ 出 願 人 チバ・ガイギー・アク スイス国、ツエーハー 4002 バーゼル、クリベツクシュ
チエンゲゼルシャフト トラーセ 141

⑱ 代 理 人 弁理士 津 国 肇
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

セラミック材料、釉薬、ガラスセラミック及びガラスのレーザーマーキング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1種の感輻射線添加剤を含むセラミック材料、釉薬、ガラスセラミック及びガラスをレーザーでマーキングするにあたり、輻射線エネルギー源としてレーザービームを利用し、これをマーキングすべき物質の表面に、複製すべき描写記号の形に応じて、照射領域に色の変化が誘導されるように施すか又は集中させ、その際、エネルギー源として使用する前記レーザービームの波長が近紫外及び／又は可視領域及び／又は赤外領域にあり、感輻射線添加剤が無機顔料である、セラミック材料、釉薬、ガラスセラミック及びガラスのレーザーマーキング方法。

(2) セラミック材料及び釉薬をマーキングする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) パルス光を有するレーザーを使用する特許

請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 可視及び／又は近赤外領域に波長を有するレーザービームを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) パルス又はパルス変調、周波数2倍Nd:YAGレーザー又は金属蒸気レーザーを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 添加剤がジルコニウムバナジウムイエロー、プレゼオダイム(preseodyme)イエロー、亜鉛-鉄-クロムスピネル、ジルコニウム鉄ピンク、二酸化チタン、チタン酸塩、硫化カドミウム及びスルホセレン化カドミウムから成る群から選択されたものであるか、又はこのような化合物を含むインクルージョンピグメントである特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) 添加剤がジルコニウム鉄ピンクである特許請求の範囲第6項記載の方法。

(8) 添加剤をセラミック材料、釉薬、ガラスセラミック又はガラスに対して0.01~30重量%の量で使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セラミック材料、釉薬、ガラスセラミック又はガラスのレーザーマーキング方法及びこうして得られた、マーキングされた物質に関する。

セラミック材料、釉薬及びガラスのマーキングは、エッチング、切削、彫刻（刻印）、研削のような常用のマーキング方法又はガラス着色剤又は釉薬着色剤を施すことによって行われる。これらの方法では、特にマーキングをエッチング、彫刻又は切削によって行う場合、マーキングされた物質の表面が変化し、物質が損傷を受けることとなる。ガラス又は釉薬着色剤の適用は、更に第二の焼成工程を必要とする。こうして製造されたマーキングは、必ずしも、すべての観点で満足すべきものではない。

レーザービームによってガラスをマーキングすることも公知であるが、公知方法は、マーキングされた材料の表面も変化するようにマトリックス材料を溶融又は除去することに基づくものである。

スセラミック及びガラスをレーザーでマーキングする方法に関する。

本発明方法は、セラミック材料及び釉薬をマーキングするのに特に適当である。

セラミック材料とは、通常、文献に粘土セラミック及び特殊セラミックと言われる無機、非金属高融点物質を意味する。その例は、結晶又はガラス状の形の酸化物、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルミノ珪酸塩又はアルミノ硼酸塩、並びに非酸化物、例えば炭化物、窒化物及び珪化物である。更に、例えばウルマンズ・エンツィクロペディー・デル・テヒニッシェン・ヘミー (Ullmanns Enzyklopaedie der techn. Chemie)、第4版、13巻712～716頁を引用する。

釉薬は、セラミック材料に施され、ガラスと極めて類似した組成を有するガラス質皮膜である

(前掲文献722～724頁参照)。釉薬の代表的例は、石英、粘土、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物及び融剤として低融点酸化物(例えば Na_2O 、 K_2O 、 CaO 及び BaO)から成

例えば、ドイツ民主主義共和国特許第215776号明細書には、レーザービームで照射することによりガラス上に着色画像を生成することが提案されている。この方法は、レーザービームによって軟化されたガラス中に着色剤が拡散するように、着色剤を含む皮膜を有するガラスを照射することから成る。

ところで、セラミック材料、特に既に焼成したセラミック材料、釉薬、ガラスセラミック及びガラスをその表面を損傷することなくマーキングしうる簡単な、直接的方法が判明した。

従って、本発明は、輻射線エネルギー源としてレーザービームを利用し、これをマーキングすべき物質の表面に、複製すべき描写記号の形に応じて、照射領域に色の変化が誘導されるように施すか又は集中させ、その際、エネルギー源として使用する前記レーザービームの波長が近紫外及び／又は可視領域及び／又は赤外領域にあり、感輻射線添加剤が無機顔料である、少なくとも1種の感輻射線添加剤を含むセラミック材料、釉薬、ガラ

るものである。

ガラス及びガラスセラミックも文献に良く知られており、ウルマンズ・エンツィクロペディー (Ullmanns Enzyklopaedie)、第4版、12巻317～366頁に記載されている。

適当な感輻射線添加剤は、好ましくは近紫外及び／又は可視領域又は近赤外領域で吸収する無機顔料である。

“近紫外領域”とは、 $0.25\mu\text{m}$ ～ $0.38\mu\text{m}$ の領域を意味する。可視領域の吸収を示す添加剤は特に適当である。

適当な無機顔料の例は、ウルマンズ・エンツィクロペディー・デル・テヒニッシェン・ヘミー、第4版、14巻1～12頁及びドライ・カラー・マニュファクチャラーズ・アソシエーション (Dry Color Manufacturers' Association(DCMA)) の“クラシフィケーション・アンド・ディスクリプション・オブ・ザ・ミックスド・メタル・オキサイド・インオーガニック・カラー・ピグメント (Classification and Description of the

Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments)*

第2版、1982年1月の刊行物に記載されている。これらの顔料は、“セラミック着色剤”、例えば異なる遷移元素の酸化物の化合物又は遷移元素の酸化物と周期表の主族の元素の金属酸化物の化合物、例えばスピネル型構造を有するもの、及び更に、例えばジルコニウムバナジウムブルー、ジルコニウムブレゼオダイムイエロー及びジルコニウム鉄ピンク又は硫化カドミウム及びスルホセレン化カドミウムにおけるように、結晶格子が遷移金属又は希土類金属のイオンを含む化合物、例えば珪酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム又は酸化錫、並びにこのような化合物を含む、例えば珪酸ジルコニウム、酸化錫、酸化ジルコニウム又は石英を基質とするインクルージョンピグメントである。

代表的セラミック着色剤は、例えば、アルミン酸コバルト、クロム錫ピンク（ピンクロート、Pinkrot）、クロム錫オーキドカシテライト（orchid cassiterite）（ピンクバイオレット、Pinkviolet）、

ン酸塩、硫化カドミウム及びスルホセレン化カドミウム並びにこのような化合物を含むインクルージョンピグメントである。ジルコニウム鉄ピンクが特に好ましい。

本発明の材料は、感輻射線添加剤を例えば0.01～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、最も好ましくは1～10重量%の量で含んでいてよい。

用途に応じて、更に当業者に公知の添加剤、例えばガラス融剤、着色又は無色ラスター及び希釈剤をマーキングすべき材料に添加することができる。

本発明の実施に使用するのに適当な無機材料をマーキングするため、エネルギーに富む源、例えばレーザーを使用するのが便利である。操作は、マーキングすべき材料の表面に施すべき描写記号の形に応じてエネルギー源を適用するか又はエネルギー源を集中させて、照射領域に、マーキングされた材料の表面に感知しうる損傷を生じることなく色の変化を誘発させる。適当なレーザーは、

錫バナジウムイエロー、ジルコニウムバナジウムイエロー、ジルコニウムバナジウムブルー、ジルコニウムブレゼオダイムイエロー、ジルコニウム鉄ピンク、スルホセレン化カドミウム及び硫化カドミウム、並びにこれらを含むインクルージョン化合物、例えば珪酸ジルコニウム、酸化錫、酸化ジルコニウム又は石英、銅レッド、マンガンピンク、ベンガラ、酸化鉄ブラウン顔料、例えば酸化鉄、鉄-クロム-アルミナスピネル、マンガン-アルミナスピネル、亜鉛-クロムスピネル、鉄-アルミナスピネル、亜鉛-鉄スピネル、ニッケル-鉄スピネル、マンガン-クロムスピネル、亜鉛-鉄-クロムスピネル、酸化錫、二酸化チタン及びチタン酸塩、例えばニッケル-チタン酸アンチモン、クロム-チタン酸アンチモン又はマンガン-チタン酸アンチモンである。

本発明の好ましい顔料は、ジルコニウムバナジウムイエロー、ブレゼオダイムイエロー、酸化鉄ブラウン顔料、例えば亜鉛-鉄-クロムスピネル及びジルコニウム鉄ピンク、二酸化チタン、チタ

例えば、近紫外領域、可視領域及び/又は赤外領域の波長のエネルギーを放射するものである。

このようなエネルギー源は、例えば、固体パルスレーザー、例えばルビーレーザー又は周波数逓倍Nd:YAGレーザー、ブースターを用いたパルスレーザー、例えばパルス色素レーザー又はラマンシフター（Raman shifter）、及び更に、例えば周波数逓倍器を用いたCWNd:YAGレーザー又はCWイオンレーザー（Ar、Kr）に基づく、パルス変調器（Qスイッチ、モードロッカー（mode locker））を用いた連続波レーザー、並びにパルス金属蒸気レーザー、例えば銅蒸気レーザー若しくは金蒸気レーザー、又は高容量パルス半導体レーザー、及び更にパルスガスレーザー、例えばエキシマーレーザーである。

使用するレーザー系により、数ジュールまでのパルス含量、 10^{12} W/cm²までの強度、 10^{-15} 秒までのパルス持続及び 10^9 Hzまでの周波数が可能である。マイクロジュール～ジュールのパルス含量、キロワット/cm²～100メガワット/cm²

の強度、マイクロ秒～ピコ秒のパルス持続及びヘルツ～250メガヘルツの周波数が有利に使用される。

パルス光を有するレーザー、例えば下記の表に挙げたレーザーを使用するのが好ましい。特に好ましいレーザーは、パルス又はパルス変調、周波数2倍Nd:YAGレーザー又は金属蒸気レーザー、例えばAu-蒸気レーザー若しくは特に、Cu-蒸気レーザーである。可視領域及び/又は近赤外領域の波長を有するレーザービームも特に好ましい。近赤外領域とは、 $0.78\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ の領域を意味する。

下記の表には、本発明の実施に好適に使用しうる市販のレーザーを多数列挙する。

(以下余白)

種類/代表例	市販品の例	主波長 (副波長) (nm)
<u>固体パルスレーザー</u>		
・ルビーレーザー	レーザーメトリクス (Lasemetrix) (938R6R4L-4)	694(347)
・Nd:YAG レーザー	クオンタ・レイ (Quanta Ray) (DCR 2A)	1064、(532、 355、266)
・アレキサンドライトレーザー	アポロ (Apollo) (7562)	730-780
<u>下記のようなブースターを用いたパルスレーザー</u>		
・ラマンシフター	クオンタ・レイ (RS-1)	UV-IR
・色素レーザー	ラムダ・フィジック (Lambda Physik) FL 2002	約300 ～1000
<u>パルス変調を用いたCWレーザー</u>		
・Nd:YAG (Q-スイッチ、 2 ω)	レーザーメトリクス (9560 QTC)	532
・アルゴン (モード同期)	スペクトラ・フィジクス (Spectra-Physics)	514.5

本発明を実施する際に使用するレーザーは、例えば、 $0.01\sim 1$ ジュール/cmのパルス含量、約40メガワットの最大容量、6～8ナノ秒のパルス持続及び20Hzの周波数を有するパルス、周波数2倍Nd:YAGレーザー(カリフォルニア州マウンテンビューのスペクトラ・フィジクスから入手しうるクオンタ・レイ DCR-2A)である。

銅蒸気レーザー(プラスマ・カイネティクス 151)を使用する場合には、例えば250ミリジュール/cmのパルス含量、約10kWの最大容量、30ナノ秒のパルス持続及び6kHzの周波数を用いた曝露を実施する。

パラメータ、例えばパルス含量及びパルス持続を容易に調節しうるレーザーは、マーキングすべき材料の条件に最も良好に適合させることができる。

照射のため選択される最良の波長は、色の変化を起こす添加剤が光を最も強く吸収し、無機物質が最も弱く吸収する波長である。

本発明の実施において3種の異なる方法、即ち

<u>パルス金属蒸気レーザー</u>		
・Cu蒸気レーザー	プラスマ・カイネティクス (Plasma-Kinetics) 751	510、578
・Au蒸気レーザー	プラスマ・カイネティクス	628
・Mn蒸気レーザー	} オックスフォードレーザー (Oxford Leser) CU 25	534、1290
・Pb蒸気レーザー		723
<u>半導体ダイオードレーザー</u>		
アレイ (Array)	M/A COM 型 LD 65	約905
	STANTEL 型 LF 100	約905
<u>パルスガスレーザー (エキシマー)</u>		
・XeCl	ラムダ・フィジック EMG-103	308
・XeF		351
・N ₂	LSIレーザー・サイエンス社 (LSI Laser Science inc.) PRF 150 G	337
・CO ₂		9000 ~ 11000

マスク法、線マーキング法及び点マトリックス法が、レーザーマーキングに適當である。後に挙げた2種の方法〔ダイナミック・フォーカシング(dynamic focusing)〕では、無機物質をレーザービームが当たった点で、任意の、例えばコンピュータでプログラムされる、数字、文字及び特殊記号でマーキングすることができるようにレーザーマーキング方式とレーザーを組み合わせるのが好ましい。

容量及び周波数に関するレーザー系の選択は、基本的には使用するマーキング法に依存する。固体パルスレーザーの高容量及び低周波数は、マスク法に好ましい。パルス金属蒸気レーザー又はパルス変調を用いる連続波レーザーの平均～低容量及び高速度周波数は、ダイナミック・フォーカシングを必要とするマーキングを製造するのに好ましい。ビーム偏向を、例えば音響光学的に、ホログラフィーにより、ガルボミラー(galvo-mirror)又は多角形スキャナーを用いて行うことができる。ダイナミック・フォーカシングは、マークを電子

的に製造しうるので、極めて柔軟なマーキングを可能にする。

本発明によれば、極めて広範なマーキングを作製することができる。例えば、ビデオディスプレイ装置でテキストを入力することによる数字記号の可変テキストプログラミング、標準記号又は特殊記号、例えば組み合わせ文字、かしら文字及び題字、略符又はしばしば反復するデータの試験プログラム、連続品番号付け、測定可能な変数の入力、記憶されたプログラムの入力、線マーキング又は装飾を作製することができる。

極めて広範な工業的生成物及び製品、例えばセラミック加工品及び支持体、ガラス、ガラスセラミック及び釉薬をマーキングするため、本発明方法を使用することができる。

用途の代表的例は、ソリッドステート回路のセラミック支持体及びケーシング、セラミック印刷回路板(厚層、薄層及び多層PCBs)、電子部品、例えばエンジン構成に使用するセラミック部品、及び金属切削用加工物のマーキングである。本発

明方法は、マーキング基質をしばしば変更するため、例えば特注電子部品のマーキング、小規模生産又は連続番号の適用に、特に有利である。

本発明方法によれば、消すことができず、従って耐摩耗性で、耐引掻性のマーキングを直接、迅速に作製することができる。得られたマーキングは、耐腐食性、耐溶剤性、寸法安定性が良好で、変形を起こさず、光、熱及び気候に対して堅牢で、読みやすく、コントラスト及び良好なエッジ鮮明度を有する。更に、マーキングされる材料の機械的、物理的及び化学的性質、例えば機械的強度及び耐薬品性をほとんど損なわない。

マーキングの印刻深さは、マーキングされる材料に左右され、約1mmで、適当な材料への損傷が極めて少ない。従って、目に見える表面光沢を損失しないマーキングを得ることができる。

本発明方法では、マーキングされたコントラストの色の変化は、レーザービームに曝露されたときに材料の照射領域で起こる。通常、色の変化は、灰色又は黒色へ向かうが、変色を行う、使用した

添加剤に応じて他の変色、例えば赤色又は黄色から褐色又は灰色、赤色又は黄色から白色、又は黒色から白色又は褐色から灰色へ変色することができる。

本発明方法の意外な特徴は、1200℃までの極めて高い焼成温度に耐え、良好な耐光性を有することが知られている無機顔料が、強い輻射線に曝されたときに、色の変化又は変色を少しも受けないことである。

下記の実施例において、部及び%は、特に断らない限り、それぞれ重量部及び重量%である。

実施例

1 a) 試料釉薬の製造:

下記の表に挙げた無機顔料10gをボールミル中でモル組成K、NaO:0.22/CaO:0.39/ZnO:0.39/B₂O₃:0.23/SiO₂:2.18の通常の市販の釉薬90g及び水55mlと45分間攪拌する。次いで、得られた釉薬をセラミック片上に噴霧し(湿潤層厚:約0.8mm)、約1060℃で30分焼成する。

顔料を5gだけ使用し、更に、市販のジルコン(珪酸ジルコニウム)5gを使用する以外は、同じ操作に従い、不透明化した釉薬を製造する。

1b) ガラス試料の製造

下記の表に挙げる無機顔料5gを市販のフリット及び常用の有機ビヒクルと共にペーストにする。次いで、このペーストをスクリーン印刷によりガラス板に施し、約600℃で焼成する。

1c) セラミック成形体(材料)の製造

下記の表に挙げた無機顔料3gを長石56g、SiO₂:8g及び粘土33gから成る常用のセラミック粉末97gと乾式混合する。次いで、水4gを添加し、組成物を成形し、最後に約1250℃で焼成する。

1d) マーキング

1a)、1b)及び1c)に記載したようにして製造した試料を、0.532μmの波長で6~8ns(ナノ秒)の光パルス及び250mJ(ミリジュール)のパルス含量を用いたNd:YAGパルスレーザー(アメリカ合衆国マウンテンビューのス

ベクトラ・フィジックから入手しうるクオンタ・レイDCR-2A)のビームによって照射する。

得られたマーキングは、良好なコントラストを有し、下記の表に示す色の変化を示す。

(以下余白)

表

セラミック片上の釉薬(試料の寸法7.5×7.5cm)				
実施例	顔料*	DCMA 番号**	色の変化	
			から	へ
1	Zr-Feピンク、C.I.ピグメントレッド232	14-44-5	ピンク	ベージュ
2	Zr-Feピンク、C.I.ピグメントレッド232 (ZrSiO ₄ で還元)	14-44-5	ピンク	白色
3	Zr-Prイエロー、C.I.ピグメントイエロー160	14-43-4	黄色	灰色
4	Zr-Vイエロー、C.I.ピグメントイエロー160	1-01-4	黄色	淡灰色
5	Cr-Fe-Znブラウン、C.I.ピグメントブラウン33	13-37-7	褐色	黒褐色
6	Cr-Fe-Znブラウン、C.I.ピグメントブラウン33 (ZrSiO ₄ で還元)	13-37-7	淡褐色	灰色
ガラス板上のガラス着色剤(板の寸法7.5×7.5cm)				
7	Cdイエロー、C.I.ピグメントイエロー37	—	黄色	褐色
8	Cdレッド、C.I.ピグメントレッド108	—	赤色	灰色
9	TiO ₂ 、C.I.ピグメントホワイト6	—	白色	灰色
10	Cr-Fe-Znブラウン、C.I.ピグメントブラウン33	13-37-7	褐色	黒色

1c)

セラミック成形体				
実施例	顔料*	DCMA 番号**	色の変化	
			から	へ
11	Zr-Feピンク、C.I.ピグメントレッド232	14-44-5	ピンク	ベージュ
12	Ti-Sb-Crイエロー、C.I.ピグメントイエロー24	11-17-6	褐色	黒色
13	Cr-Fe-Znブラウン、C.I.ピグメントブラウン33	13-37-7	褐色	黒色
14	Cr-Feブラウン、C.I.ピグメントブラウン35	13-33-7	暗褐色	ベージュ
15	酸化クロム、C.I.ピグメントグリーン17	3-05-3	緑色	褐色

(*) ベンシルバニア州ワシントン、チバーガイギー、ドレイクンフェルド・カラーズ(Drakenfeld colors)によって販売)

(**) DCMA (クラシフィケーション・アンド・ディスクリプション・オブ・ザ・ミックスド・メタル・オキシド・インオーガニック・カラード・ピグメント (Classification and Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigment)、第2版、1982年1月、アーリントン) による番号)

第1頁の続き

⑫発 明 者	マンフレッド・ホフマン	スイス国、1723	マルリー、ルーテ・ベルーエール	38
	ン			
⑬発 明 者	アンドレ・プギン	スイス国、1634	ポントーラーヴィル、ラ・ドラー（番地なし）	